

10'

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143169

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C07D251/18
B01J 27/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-307310

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 27.11.1995

(72)Inventor : MORIWAKI MASAYUKI
UOHAMA MISAO
ARUTAA RAHOBITSUTSU
MARUCHIN KONSUTABERU
GERUWARUDO EFU GURAAE

(54) PRODUCTION OF 4,6-DIAMINO-1,3,5-TRIAZIN-2-YL-BENZOIC ACIDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily obtain a compound useful as a raw material, etc. of a resin for coating in a high yield and purity by using a synthetically easy or readily available raw material compound.

SOLUTION: (A) 4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl-benzonitriles are hydrolyzed in the presence of (B) an acidic catalyst (preferably sulfuric acid), preferably at 50-100° C and pH of the reaction system is controlled to 3-6, preferably 3-5 to provide 4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl-benzoic acids. Furthermore, sulfuric acid of the component B is preferably used in an amount of 0.3-2.0 based on 1mol component A. The component A is obtained by reacting isocyanobenzenes (e.g. o-dicyanobenzene) with dicyandiazide in the presence of a basic compound and an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3101974

[Date of registration]

25.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 4 3 1 6 9

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 6 月 3 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07D251/18			C07D251/18	E
B01J 27/02			B01J 27/02	X
// C07B 61/00	300		C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 0 7 3 1 0

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 11 月 27 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 8 8 6

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

(72) 発明者 森脇 雅幸

千葉県千葉市緑区高田町 1 0 6 6 - 9

(72) 発明者 魚浜 操

千葉県八街市みどり台 1 - 7 - 1

(72) 発明者 アルター ラホビッツ

ドイツ連邦共和国ベルリン市マルチンルター
ーストラーセ 5 5 D - 1 3 4 6 7

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - 安息香酸類の製法

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、合成又は入手が容易な原料を用いて、安価に、高収率、高純度で 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - 安息香酸類を得る製法を提供することにある。

【解決手段】 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - ベンゾニトリル類を、酸性触媒、好ましくは該ベンゾニトリル類 1 モルに対して 0.3 ~ 2.0 モルの硫酸の存在下に加水分解させた後、反応系の pH を 3 ~ 6 に調整することを特徴とする、4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - 安息香酸類の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類を、酸性触媒の存在下に加水分解させた後、反応系の pH を 3~6 に調整することを特徴とする 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の製法。

【請求項 2】 酸性触媒が、硫酸である請求項 1 記載の製法。

【請求項 3】 硫酸を 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類 1 モルに対して、0.3~2.0 モルの範囲で用いる請求項 2 記載の製法。

【請求項 4】 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類を、50~100℃の温度で加水分解させる請求項 3 記載の製法。

【請求項 5】 加水分解反応終了後の反応系の pH を、3~5 に調整する請求項 1、2、3 又は 4 記載の製法。

【請求項 6】 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類が、ジシアノベンゼン類とジシアンジアミドとを塩基性化合物と有機溶媒の存在下に反応させて得られるものである請求項 1~5 のいずれか 1 つに記載の製法。

【請求項 7】 ジシアノベンゼン類が、o-ジシアノベンゼンである請求項 6 記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料用樹脂の原料等として有用な 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の製法としては、塩基の存在下にビグアニド塩と無水フタル酸とを反応させて得る方法が知られている（米国特許第 2 4 4 6 9 8 0 号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記米国特許第 2 4 4 6 9 8 0 号公報に記載された方法においては、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の収率は、55 モル%程度と低く、決して満足のできるものではない。

【0004】さらに、原料化合物の 1 つであるビグアニド塩の工業的な入手が困難であり、またビグアニド塩を高収率で得る合成法は未だ知られていない。

【0005】従って、上記米国特許公報に記載の製法では、目的とする 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類を工業的な利用を目的として安価に製造することは困難である。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、4, 6

ージアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類を、合成又は入手が容易な原料化合物を用いて高収率で安価に得ることが可能な 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の製法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、合成が容易な 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類を原料として用い、これを酸性触媒の存在下に加水分解した後、反応液の pH を調整することによって、容易に高収率かつ高純度で 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類を酸性触媒の存在下に加水分解した後、反応液の pH を 3~6 に調整ことを特徴とする 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の製法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いる 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類は、公知の方法によって得ることが可能である。例えば、ジシアノベンゼン類とジシアンジアミドとを塩基性化合物と有機溶媒の存在下に反応させ、反応終了後、反応液をろ過し、さらにろ取した固体に水洗または再結晶等の精製操作を実施することによって、高収率で 4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類を得ることができる。

【0010】ここで用いるジシアノベンゼン類としては、例えば o-ジシアノベンゼン、m-ジシアノベンゼン、p-ジシアノベンゼン等が挙げられ、加水分解の反応性および塗料としての有用性が高い等の理由から、なかでも o-ジシアノベンゼンが好ましい。

【0011】また、塩基性化合物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム t-ブチラート等の金属アルコラート等の強塩基性化合物などが挙げられ、反応性および系への溶解性に優れる等の理由から、なかでも水酸化カリウムが好適である。

【0012】有機溶媒としては、反応に影響を与えない化合物で有れば特に限定されないが、反応原料の溶解度が高いものが好ましく、例えばエタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール等の脂肪族アルコール類、エチルグリコール、エチルトリ

グリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール化合物等が挙げられる。

【0013】4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類の加水分解は、酸性触媒の存在下に実施される。酸性触媒として用いられる酸性化合物としては、特に制限されないが、例えば硫酸、塩酸、リン酸等の鉱酸類、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類、シュウ酸、ギ酸、安息香酸等のカルボン酸類が挙げられ、反応速度および反応の選択性に優れることから、硫酸が最も好適である。

【0014】酸性触媒として用いる酸性化合物の量は、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類1モルに対して、通常0.3~2.0モルであり、なかでも反応速度が早く、反応制御が容易で反応速度が速く、副生成物の生成を抑制できることから0.7~1.3モルの範囲が好ましい。本発明で原料として用いる4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類は、2つのアミノ基を有しており、酸性化合物が存在する場合には塩を形成するため、加水分解反応を行うためには一般的には2当量以上の酸性化合物が必要であるが、本発明の製法では2当量未満の酸性化合物を触媒として存在させるだけで反応は容易に進行する。

【0015】反応温度は、酸性触媒の量にも関係するが、副生成物の生成を抑制し、かつ適度な反応進行率が得られる点で、50~100℃の範囲が好ましく、なかでも75~95℃の範囲がとくに好ましい。

【0016】反応時間は、酸性触媒の量および反応温度によって異なるが、通常0.5~12時間の範囲であり、なかでも副生成物の生成量が抑制できることから1~8時間の範囲が好ましい。

【0017】本発明は、溶媒の存在下に実施される。用いられる溶媒としては、反応に影響を与えなければ特に制限されず、例えば水や、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられるが、通常は反応終了後の後処理の容易なことから水が用いられる。

【0018】尚、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類の加水分解を水中で実施した場合、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類の水に対する溶解度が低いため、反応系は不均一系となるが、反応の進行には特に問題とならない。

【0019】本発明では、反応終了後に生成した4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息

香酸類の塩から中性化合物を得るために、反応系に塩基性化合物を添加して、通常pHを3~6の範囲に調整する。

【0020】調整するpHの最適値は、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類が水への溶解度が最小である中性状態となるpH範囲であり、4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類の単離収率が高いことから3~5の範囲にpH調整することが特に好ましい。

【0021】pHを調整するために用いる塩基性化合物としては特に制限されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類、ナトリウムメチラート、カリウムエチラート、カリウムt-ブチラート等の金属アルコキシド等が挙げられるが、価格、取り扱いの容易性に優れることからアルカリ金属の水酸化物、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

【0022】反応系のpH調整は、加水分解終了後、反応系に塩基性化合物を単独又は水溶液の状態で滴下して実施するが、通常は塩基性化合物を添加後、0.5~6時間、好ましくは1~3時間攪拌することによって完結させる。

【0023】pH調整終了後、ろ過して得られた固体を水洗することにより、目的物の4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類が高収率で得られる。

【0024】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の内容は実施例のみに限定されるものではない。また、例および表中の収率(%)は、特に記載のない限り、用いた4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゾニトリル類に対して得られた4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-安息香酸類のモル%を表す。

【0025】参考例1〔2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリルの合成〕

還流冷却器、温度計および攪拌機を付けた500mlガラス製フラスコに、ジオーシアノベンゼン60.6g(0.47モル)、ジシアンジアミド39.6g(0.47モル)、85重量%水酸化カリウム水溶液15.5g(0.02モル)およびエタノール271.0gを入れ、80℃で2時間加熱攪拌して反応させた後、室温に冷却し、次いでろ過、水洗および乾燥を行って、2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリル94.8g(0.45モル)を収率95%で得た。

【0026】実施例1

還流冷却器、温度計および攪拌機を付けた500mlガラス製フラスコに、2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリル94.8g(0.45モル)、濃硫酸45.3g(0.45モル、2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリル1モルに対するモル比=1.0)および水249gを入れ、80℃で4時間加熱攪拌して、加水分解反応させた。

【0027】次いで、40℃で22重量%水酸化ナトリウム水溶液78.3g(0.43モル)を滴下して、2時間この温度で攪拌してpHを4.0に調整した後、ろ過、水洗および乾燥を行って、2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸100g(0.43モル)を収率96%で得た。得られた2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸の融点は、246~248℃であった。

【0028】実施例2~8

酸性触媒の種類と2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリル1モルに対するモル比、加水分解反応の温度と時間および調整後のpHを表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸を得た。収率を表1に示す。

【0029】実施例9

2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリルの代わりに、3-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)ベンゾニトリルを用いた以外は実施例1と同様にして、3-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸を得た。収率を表1に示す。

【0030】

【表1】

項 目	酸性触媒		加水分解反応条件		調整後のpH	収 率 (%)
	種類	モル比	温度(℃)	時間(hr)		
実施例1	硫 酸	1.0	80	4	4.0	96
実施例2	硫 酸	1.0	80	4	3.3	96
実施例3	硫 酸	1.0	80	4	4.8	96
実施例4	硫 酸	0.5	90	8	4.0	90
実施例5	硫 酸	0.8	90	4	4.0	95
実施例6	硫 酸	1.2	80	2	4.0	94
実施例7	硫 酸	1.5	60	2	4.0	92
実施例8	塩 酸	1.5	80	6	4.0	78
実施例9	硫 酸	1.0	80	4	4.0	90

【0031】比較例1

(1) ビグアニド硫酸塩の合成

【0032】還流冷却器、温度計および攪拌機を付けた300mlガラス製フラスコに、ジシアンジアミド25.2g(0.3モル)および塩化アンモニウム40.1g(0.75モル)を入れ、攪拌および加熱を開始した。加熱開始後、30分で内容物が完全に溶解し、その時の温度は160℃であった。さらにこの温度で15分間加熱して反応させた。

【0033】反応終了後、冷却して内容物の固体を150mlの熱水に溶解させた後、ろ過し、固体を30mlの熱水で洗浄し、洗浄水をろ液に加えた。

【0034】このろ液に、10重量%硫酸銅アンモニウム六水和物水溶液をろ液がわずかに赤色を呈するまで滴下した。この硫酸銅アンモニウム六水和物水溶液の添加量は、240mlであった。析出した固体をろ取し、50mlの水で洗浄後、90℃に加熱した10重量%硫酸

水溶液35mlに溶解させた。

【0035】得られた硫酸水溶液を室温に冷却し、析出した固体をろ過した後、10mlの水、次いで10mlのエタノールで洗浄し、乾燥させてビグアニド硫酸塩9.0gを得た。その収率は15.1%と極めて低いものであった。

【0036】(2) ビグアニド硫酸塩と無水フタル酸の反応による2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸の合成

【0037】還流冷却器、温度計および攪拌機を付けた300mlガラス製フラスコに、ビグアニド硫酸塩45.0g(0.23モル)、36重量%水酸化ナトリウム水溶液111g(1.0モル)および水110gを入れ、攪拌を開始した。固体が完全に溶解した時点から、無水フタル酸44.4g(0.3モル)をアセトン130mlに溶解した液を1時間かけて滴下した後、さらに2時間攪拌して反応させた。

7

【 0 0 3 8 】二層に分離している反応液の水層部分（下層）を取り出し、1 0 N - 塩酸 5 4 m l を添加して系の p H を 4 に調節した。析出した結晶をろ取し、水 2 0 m l で洗浄、乾燥して、2 - （4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル）安息香酸 2 8. 7 g を得た。その収率は 5 4 % と低いものであった。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】本発明の製法によれば、合成が容易な

8

4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - ベンゾニトリル類を原料として用いることができ、しかもこれを酸性触媒の存在下で加水分解した後、反応液の p H を調整するだけで、容易に高収率かつ高純度で塗料用樹脂の原料等として有用な 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル - 安息香酸類が得られる。

フロントページの続き

- (72)発明者 マルチン コンスタベル
ドイツ連邦共和国ベルリン市ファサネンス
トラーセ 3 6 D - 1 0 7 1 9
- (72)発明者 ゲルワルド エフ グラーエ
ドイツ連邦共和国ベルリン市ライヒハルト
ストラーセ 1 3 1 4 1 9 5